

# METHOD AND DEVICE FOR VAPOR-DEPOSITING THIN FILM LAYER FOR ELEMENT, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2000160328

Publication date: 2000-06-13

Inventor: SHOJI HIROSHI; FUKUOKA KENICHI; NAGASAKI YOSHIKAZU

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- International: H05B33/10; C23C14/12; C23C14/26; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/10; C23C14/12; C23C14/26; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C23C14/26; C23C14/12; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22

- european:

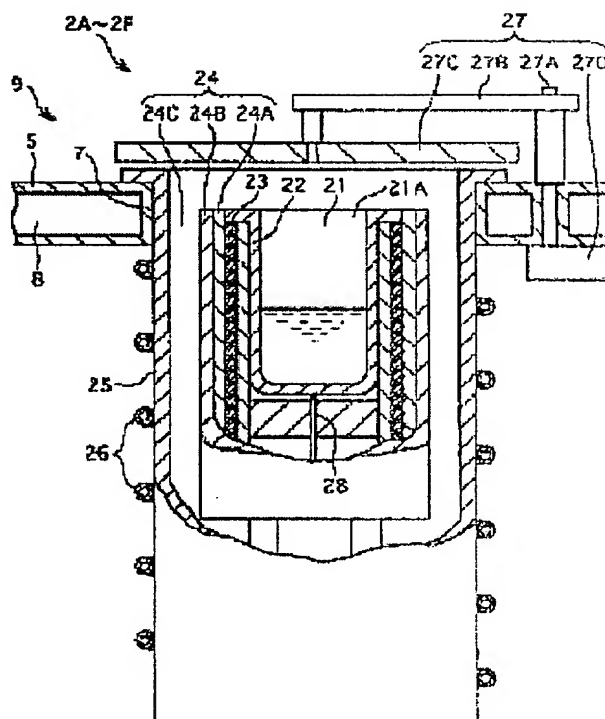
Application number: JP19980339925 19981130

Priority number(s): JP19980339925 19981130

Report a data error here

## Abstract of JP2000160328

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and a device for vapor-depositing a thin film layer for a element by which an organic material can be continuously and uniformly laminated with excellent reproducibility on a substrate large in area, and to provide an organic EL element which is capable of unifying the composition ratio of an electron-carrying organic matter to an electron injection material in a film of an electric charge injection layer. **SOLUTION:** A cell type deposition source including a crucible 21 storing a deposition material, a heater arranged outside the crucible 21 through a soaking material 22, and heat reflection members 24A, 24B arranged outside the heater 23 is used for deposition sources 2A-2F, and deposition is achieved while cooling an opening part of the deposition source by a base plate 5 (a shroud) in which a refrigerant carrier is circulated.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160328

(P2000-160328A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 14/26		C 2 3 C 14/26	A 3 K 0 0 7
	14/12	14/12	4 K 0 2 9
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
	33/14	33/14	A
	33/22	33/22	A
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-339925

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 東海林 弘  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 福岡 賢一  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 長崎 義和  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100079083  
弁理士 木下 賢三 (外1名)

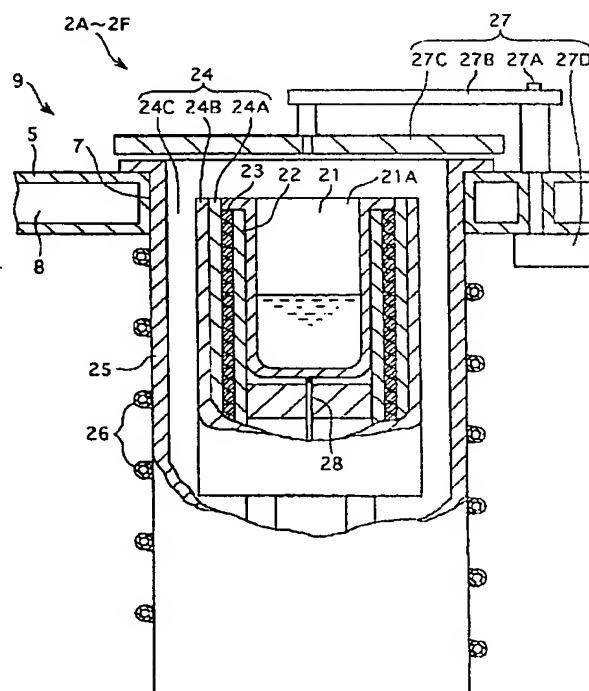
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 素子用薄膜層の蒸着方法、蒸着装置および有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

【課題】 有機材料を、大面積の基板に連続的かつ再現性よく、均一に積層できる素子用薄膜層の蒸着方法、蒸着装置、および電荷注入層の膜面内における電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比の均一化を実現できる有機EL素子を提供する。

【解決手段】 蒸着源2A~2Fとして、蒸着材料を収納したるつぼ21と、このるつぼ21の外側に均熱部材22を介して配設されたヒータ23と、このヒータ23の外側に配設された熱反射部材24A、24Bを含むセル型蒸着源を用い、かつ、蒸着源の開口部を内部に冷媒を循環させたベースプレート5（シュラウド）によって冷却しながら、蒸着を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、

前記蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用いて、蒸着を行うことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記断熱層は、前記ヒータの外側に配設された熱反射部材を含むことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記断熱層は、前記ヒータの外側に配設された熱反射部材と、この熱反射部材の外側に設けられた真空層とを含むことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記容器とヒータとの間には、ヒータからの熱を容器に対して均一に伝達する均熱部材が介在されていることを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 5】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、

前記蒸着源の開口部を冷却しつつ、蒸着を行うことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記蒸着源の開口部を、冷媒の循環によって冷却することを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 7】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、

前記蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用い、かつ、その蒸着源の開口部を冷却しつつ、蒸着を行うことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 8】 請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記基板に、その基板を自転させるための回転軸線を設定し、

前記蒸着源をそれぞれ前記基板の回転軸線から離れた位置に配設し、

前記基板を自転させながら蒸着を行うことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 9】 請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載の素子用薄膜層の蒸着方法において、

前記蒸着材料として、有機物と無機物とを用い、

有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷注入層を成膜することを特徴とする素子用薄膜層の蒸着方法。

【請求項 10】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、

前記蒸着源は、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含むことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の素子用薄膜層の蒸着装置において、

前記断熱層は、前記ヒータの外側に配設された熱反射部材を含むことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 12】 請求項 10 に記載の素子用薄膜層の蒸着装置において、

前記断熱層は、前記ヒータの外側に配設された熱反射部材と、この熱反射部材の外側に設けられた真空層とを含むことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 13】 請求項 10 ないし請求項 12 のいずれかに記載の素子用薄膜層の蒸着装置において、

前記容器とヒータとの間には、ヒータからの熱を容器に対して均一に伝達する均熱部材が介在されていることを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 14】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、

前記蒸着源の開口部を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 15】 請求項 14 に記載の素子用薄膜層の蒸着装置において、

前記冷却手段は、所定位置に前記蒸着源の開口部を収納する複数の収納部を有し、内部に冷媒を循環させるシュラウドによって構成されていることを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 16】 基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、

前記蒸着源は、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含み、かつ、その蒸着源の開口部を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 17】 請求項 10 ないし請求項 16 のいずれかに記載の素子用薄膜層の蒸着装置において、

前記基板を自転させるための回転駆動源を設けるとともに、

この回転駆動源による基板の回転軸線から離れた位置に前記蒸着源を配置したことを特徴とする素子用薄膜層の蒸着装置。

【請求項 18】 請求項 9 に記載の素子用薄膜層の蒸着

方法により成膜された電荷注入層を備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記電荷注入層は、前記蒸着材料として電子輸送性有機物と電子注入性材料とを用いて成膜された電子注入層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、素子用薄膜層の蒸着方法、蒸着装置および有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子という）に関する。詳しくは、基板に対向して配置した 1 または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法、蒸着装置およびこの蒸着方法を用いて製造された有機 EL 素子に関する。

【0002】

【背景技術】近年、有機物を用いた発光デバイスである有機 EL 素子が注目されており、ディスプレイ等への利用に向けて研究が進められている。有機 EL 素子は、陽極（透明電極）、有機物からなる発光層および陰極（対向電極）を基板上に積層した構造で、陰極から発光層へ注入された電子と、陽極から発光層へ注入された正孔とが発光層内で再結合することにより発光が生じる原理である。

【0003】このような発光原理に基づく有機 EL 素子の発光特性を向上させるために、近年では、発光層に電子注入層や正孔注入層等の有機物からなる電荷注入層を積層した多層構造の有機 EL 素子の開発が中心となってきた。具体的には、陰極からの電子の注入性を向上させるために、陰極と発光層との間に電子伝達機能を有する電子注入層を設けたり、陽極からの正孔の注入性を向上させるために、陽極と発光層との間に正孔伝達機能を有する正孔注入層を設けたり、あるいは、これらの電子注入層および正孔注入層の両方を設けたりすることで、発光効率を高めるようにしている。

【0004】一般に、電子注入層を構成する材料には、陰極から注入された電子を発光層に効率よく伝達しうる電子輸送性有機物が用いられ、正孔注入層を構成する材料には、陽極から注入された正孔を発光層に伝達しうる正孔注入性有機物が用いられる。また、陰極材料には通常金属が用いられるが、電子の注入効率を高めるために、陰極を二層構造とし、発光層側の一層を Alq（トリス（8-キノリノール）アルミニウム）に電子注入性材料を微量混入して成膜する方法が提案されている（特開平 4-230997 号公報）。

【0005】このような有機 EL 素子のように、薄膜層を積層した構造の素子では、真空蒸着法により各層の成膜が行われる場合が多い。例えば、蒸着法により、電子

輸送性有機物と金属とからなる薄膜層を成膜する場合、基板の下方に蒸着源を二つ設け、電子輸送性有機物と金属とを各々別の蒸着源から同時に蒸発させて共蒸着させる方法が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、最近では、上述したような有機薄膜素子の製造に際して、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく、しかも、均一に蒸着できることが要求されてきたが、従来の真空蒸着法では、これらの要求を十分に満足させることができない。一般には、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく積層するには、蒸着源を大容量のポートなどを用いて蒸着することが考えられる。しかし、ポートを大容量にするに従い、そのポートからの熱的影響によって満足できる品質の薄膜層が得られない。

【0007】すなわち、ポートを大容量にするに従い、外部へ逃げる熱量も多くなるため、ポート内の蒸着材料を均一に加熱できず、特に、ポート金属と接する部分が局部的に過熱されるため、有機物の分解等、変質の可能性が生じやすい。また、外部へ逃げた熱によって、隣接する蒸着源間で熱干渉が生じやすい。すると、蒸着源のシャッタを閉じていても、蒸着材料中に微量に含まれるガス不純物がシャッタの隙間から真空槽内に飛び出し、基板に到達する可能性がある。また、シャッタを開いて蒸着を行う際、蒸着ビームが広がってしまい、その結果、広がったことにより基板までの経路が長くなることによって途中で酸化等を受けて反応し、その反応した有機材料が基板へ到達する可能性があるため、品質のよい薄膜層が得られないという問題がある。

【0008】また、蒸着法により、電子輸送性有機物と金属とからなる薄膜層を成膜する場合、基板上の各点に対して蒸着材料を均一に蒸発させることは困難であり、電子輸送性有機物と金属との組成比がその膜面内で変化しやすい。薄膜層の面内で金属の含有量にムラがあると、素子の面内において同一の輝度を得るための駆動電圧にばらつきが生じて十分な低電圧化が図れない上、寿命にもばらつきが生じるという問題がある。

【0009】本発明の目的は、1 または複数の蒸着材料を蒸発させて素子用薄膜層を蒸着する素子用薄膜層の蒸着方法において、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく、しかも、均一に不純物の混入もなく蒸着できる素子用薄膜層の蒸着方法および蒸着装置を提供することにある。本発明の他の目的は、不純物の混入のない大面積の電荷注入層を得ることができるとともに、その電荷注入層の膜面内における電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比の均一化を実現でき、これにより、駆動電圧および素子の寿命の安定化を達成できる有機 EL 素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するた

め、本発明の素子用薄膜層の蒸着方法、蒸着装置および有機EL素子は、次の構成を備える。

【0011】〔素子用薄膜層の蒸着方法〕本発明の第1の素子用薄膜層の蒸着方法は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、前記蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用いて、蒸着を行うことを特徴とする。

【0012】このような構成によれば、蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む構成の蒸着源を用いて、蒸着を行っているから、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく蒸着させるために、容器を大容量化しても、断熱層によって外部へ逃げる熱量を少なくできる。そのため、容器内の蒸着材料を局部的に過熱することなく均一に加熱できるうえ、隣接する蒸着源間での熱干渉を極力少なくすることができるから、シャッタを閉じていても、蒸着材料中に含まれるガス不純物がシャッタの隙間から真空槽内に飛び出し、基板に到達するのを防止できる。よって、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく、不純物の混入もなく蒸着できる。

【0013】この場合、断熱層としては、ヒータからの熱が外部へ逃げるのを防止できる構造であればよいが、例えば、ヒータから外部へ発散される熱を内部の容器へ向けて反射するような熱反射部材が望ましい。このような構成であれば、ヒータからの熱を外部へ逃がすことなく、容器に効率的に伝達できる。あるいは、断熱層として、熱反射部材に加え、その熱反射部材の外側に設けられた真空層とを含む構成が望ましい。このようにすれば、真空層によって、ヒータから外部へ発散される熱をより確実に遮断できるから、外部への熱影響を極力低減できる。

【0014】さらに、前記構成において、容器とヒータとの間には、ヒータからの熱を容器に対して均一に伝達する均熱部材が介在されていることが望ましい。このような構成であれば、ヒータからの熱が、容器に対して局部的に伝達されることなく、均一に伝達されるから、容器内の蒸着材料をより均一に加熱できる利点がある。

【0015】本発明の第2の蒸着方法は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、前記各蒸着源の開口部を冷却しつつ、蒸着を行うことを特徴とする。このような構成によれば、蒸着源の開口部が冷却されているから、隣接する蒸着源間の熱干渉を極力低減して、蒸着材料中に含まれるガス不純物がシャッタの隙間から真空槽内に飛び出し、基板に到達するのを防止できる。しかも、蒸着源から蒸発した蒸着材料が蒸着源

の開口部から拡散しながら蒸発しようとした場合でも、外側に拡散した蒸着材料は開口部の冷却によってトラップされる。その結果、主に、中央部分から蒸発した蒸着材料が基板に到達するから、不純物の少ない品質のよい薄膜層を得ることができる。

【0016】この場合、蒸着源の開口部を冷却するには、特に問わないが、冷媒の循環によって冷却するのが望ましい。冷媒としては、約30℃以下の冷却水や液体窒素等を用いることができる。このようにすれば、蒸着源の開口部を精度よく効率的に冷却できる。

【0017】本発明の第3の蒸着方法は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着方法であって、前記蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用い、かつ、その蒸着源の開口部を冷却しつつ、蒸着を行うことを特徴とする。このような構成によれば、前記第1の蒸着方法と、第2の蒸着方法の作用、効果を奏することができる。

【0018】以上の第1、第2および第3の蒸着方法のいずれかにおいて、前記基板に、その基板を自転させるための回転軸線を設定し、前記蒸着源をそれぞれ前記基板の回転軸線から離れた位置に配設し、前記基板を自転させながら蒸着を行う（これを、第4の蒸着方法という）ことが望ましい。この構成によれば、蒸着源を基板の回転軸線からずれた位置に設けているので、基板の回転により、基板と蒸着源との相対位置が変化し、蒸着材料の基板への入射角度を変化させることができるから、蒸着源から蒸着材料を基板全体に対して一様に蒸発させることができる。従って、複数の蒸着源から蒸着材料を基板に付着させる場合でも、各蒸着源の蒸着材料を基板に対して均一に付着させることができるので、膜面内で蒸着材料の組成比が均一な薄膜層を成膜できる。また、基板を公転させなくてもよいので、公転用のスペースが不要になり、最小限のスペースで経済的に成膜を行える。

【0019】ところで、前述した基板の形状は、特に限定されないが、基板が矩形平板状に形成されたものである場合、この基板の回転軸線を中心とする円の円周上に複数の蒸着源を配設し、その円は、半径をM、前記基板の一辺の長さをLとしたときに、 $M > 1/2 \times L$ を満足するように設定することが望ましい。ここで、基板の辺の長さが異なる場合、基板全体に薄膜層を蒸着するためには、最も長い辺の長さをLとして採用することが好ましい。このように、各蒸着源を基板の回転軸線を中心とする円周上に設ければ、各蒸着源からの基板に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、膜面内における蒸着材料の組成比を容易に制御できる。しかも、基板のうち蒸着源に垂直になる部分に蒸着材料が集中して付着しやすいことから、蒸着源を配設する円の半径Mを

$M > 1/2 \times L$  とすることで、平面視で蒸着源は基板の外側に配置されることになるため、蒸着材料が基板に対して垂直に入射することがなくなり、基板に対して各蒸着材料を均一に蒸着できるから、膜面内における組成比の均一性を一層向上できる。

【0020】また、複数の蒸着源を、基板の回転軸線を中心とする円の円周上に配設した場合、これらの蒸着源の配設数を  $n$  としたときに、各蒸着源を円の中心から  $360^\circ / n$  の角度で配設してもよい。このように、複数の蒸着源を円周上において等間隔に配置すると、基板の各部分に対して複数の蒸着材料を順次重ねるように成膜できるので、膜の厚さ方向に組成比の異なる薄膜層を成膜できる。

【0021】以上において、前記蒸着材料として、有機物と無機物とを用い、有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷注入層を成膜してもよい。電荷注入層としては、例えば、電子注入層、正孔注入層等が挙げられる。具体的には、蒸着材料として、電子輸送性有機物と電子注入性材料とを用い、第1、第2、第3の蒸着方法のいずれかによって有機EL素子の電子注入層を成膜すれば、不純物の少ない高品質な薄膜層を得ることができる。さらに、蒸着材料として、電子輸送性有機物と電子注入性材料とを用い、第4の蒸着方法によって有機EL素子の電子注入層を成膜すれば、不純物が少なく、しかも、電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比を電子注入層の膜面内で均一にできる。

【0022】特に、電子輸送性有機物として、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alq）を採用し、電子注入性材料としてLiを採用して電子注入層を成膜した場合、Liの組成比が大きくなると、電子注入層の導電性が向上して所定の輝度を得るために必要な駆動電圧が低くなり、Liの組成比Li:Alq = 1:1が小さくなると導電性が低下して駆動電圧が高くなる。しかしながら、Liが組成比2:1以上となると、かえって駆動電圧が高くなる。このように、有機EL素子の駆動電圧は、Liの組成比により変化する。このため、本発明の第4の蒸着方法を採用して電子注入層を成膜することで、膜面内におけるLiの組成比の均一化を図ることができるので、駆動電圧のばらつきの発生を防止できるから、素子の面内における駆動電圧を安定化させることができるとともに寿命の安定化を達成できる。

【0023】〔素子用薄膜層の蒸着装置〕本発明の第1の蒸着装置は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、前記蒸着源は、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含むことを特徴とする。

【0024】ここで、断熱層は、前記ヒータの外側に配

設された熱反射部材を含む構成でもよく、あるいは、ヒータの外側に配設された熱反射部材と、この熱反射部材の外側に設けられた真空層とを含む構成でもよい。さらに、容器とヒータとの間には、ヒータからの熱を容器に対して均一に伝達する均熱部材が介在されていることが望ましい。このような構成によれば、前記第1の蒸着方法で述べた作用、効果と同等の作用効果が期待できる。

【0025】本発明の第2の蒸着装置は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、前記蒸着源の開口部を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする。ここで、冷却手段は、所定位置に前記蒸着源の開口部を収納する複数の収納部を有し、内部に冷媒を循環させるシュラウドによって構成されているのが望ましい。このような構成によれば、前記第2の蒸着方法で述べた作用、効果と同等の作用効果が期待できる。特に、シュラウドによる冷却では、複数の蒸着源の開口部を一括して冷却できる利点がある。

【0026】本発明の第3の蒸着装置は、基板に対向して配置した1または複数の蒸着源から蒸着材料を蒸発させて成膜を行う素子用薄膜層の蒸着装置であって、前記蒸着源は、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含み、かつ、その蒸着源の開口部を冷却する冷却手段を設けたことを特徴とする。このような構成によれば、前記第1および第2の蒸着方法で述べた作用、効果と同等の作用効果が期待できる。

【0027】以上の第1、第2および第3の蒸着装置のいずれかにおいて、前記基板を自転させるための回転駆動源を設けるとともに、この回転駆動源による基板の回転軸線から離れた位置に前記蒸着源を配置することが望ましい。この構成によれば、上述した第1、第2、第3の蒸着方法で述べた作用、効果に加えて、蒸着源を基板の回転軸線から離れた位置に設けているので、基板の回転により、基板と蒸着源との相対位置が変化し、蒸着材料の基板への入射角度を変化させることができるから、蒸着源から蒸着材料を基板全体に対して一様に蒸発させることができる。従って、複数の蒸着源から蒸着材料を基板に付着させる場合でも、各蒸着源の蒸着材料を基板に対して均一に付着させることができるので、膜面内で蒸着材料の組成比が均一な薄膜層を成膜できる。また、基板を公転させなくてもよいので、公転用のスペースが不要になり、最小限のスペースで経済的に成膜を行える。

【0028】〔有機EL素子〕本発明の有機EL素子は、基板に対向して配置した複数の蒸着源から異なる蒸着材料を同時に蒸発させて成膜された電荷注入層を備える。この電荷注入層は、蒸着源として、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用い

て成膜されたもの、蒸着源の開口部を冷却しつつ成膜されたもの、この両者の組み合わせによって成膜されたもの、あるいは、これらに、基板にその基板を自転させるための回転軸線を設定し、蒸着源をそれぞれ基板の回転軸線から離れた位置に配設し、基板を自転させながら蒸着を行うことにより成膜されたものであることを特徴とする。

【0029】この場合、電荷注入層は、有機EL素子を構成する正孔注入層であってもよく、この際には蒸着材料として正孔注入性材料を用いてもよいが、蒸着材料として電子輸送性有機物と電子注入性材料とを用いて成膜された電子注入層であることが好ましい。これによれば、前述したように、不純物の混入のない大面積の電荷注入層を得ることができるとともに、電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比を電子注入層の膜面で均一にでき、これにより、素子の駆動電圧を安定化させることができるとともに寿命の安定化を達成できる。

【0030】この場合、特に、電子注入層における電子輸送性有機物および電子注入性材料の組成比の面内均一性が±10%以下とされていることが望ましい。ここで、組成比とは、モル比で規定されるものである。また、面内均一性が±10%以下とは、電子輸送性有機物および電子注入性材料を所定の組成比で蒸着した場合に、電子注入層の膜面内の任意の点における組成比が前記所定組成比の±10%以内であることを意味する。面内均一性をこの範囲とすれば、特に、電子輸送性有機物としてAlqを採用し、電子注入材料としてLiを採用した場合、有機EL素子を構成する電子注入層以外の層の影響を受けるものの、駆動電圧のばらつきおよび寿命のばらつきを確実に低減できる。この組成比の面内均一性は、好ましくは±7%の範囲であり、この範囲とすることで、駆動電圧のばらつきおよび寿命のばらつきを一層確実に防止できる。さらに好ましくは、組成比の面内均一性は±5%の範囲であり、これによると、電子注入層のばらつきが有機EL素子の素子性能に影響することがなくなり、駆動電圧や寿命等の素子性能のばらつきは、有機EL素子を構成する電子注入層以外の層の膜面内における不均一さに支配されるようになる。

【0031】また、電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比は、電子注入層の厚さ方向で異なってもよい。すなわち、電気輸送性有機物としてAlqを採用し、電子注入材料としてLiを採用した場合、前述したように、Li組成がLi:Alq=3:1~1:3の範囲内で大きいほど電子注入層の導電性が向上し、その結果、初期性能の向上、特に駆動電圧の低下を図ることができる。一方、Li組成が大きくなるほど酸化等により劣化しやすくなるため、耐久性が低下して素子寿命が短くなる等の不具合が生じる。このような相反する現象に対し、本発明者らが鋭意検討した結果、AlqとLiとの組成比を膜厚方向に規則的に変化させることで、耐久

性の維持と初期性能の向上とを両立させることができるという知見が得られた。

【0032】ここで、有機EL素子の電荷注入層について具体的に説明する。

【電荷注入層の蒸着材料】有機EL素子の電荷注入層を構成する蒸着材料としては、以下の材料を用いることができる。

#### (1) 電子注入層を構成する電子輸送性有機物

電子注入層の蒸着材料である電子輸送性有機物としては、有機EL素子作製時に電子注入層として用いられる材料を広く用いることができ、陰極から注入された電子を発光層に伝達する機能を有しているものであればよい。一般には、電子親和力が有機発光材料の電子親和力に比して大きく、陰極の仕事関数（陰極が多成分の場合には最小のもの）に比して小さいものが望ましい。ただし、エネルギーレベルの差が極端に大きいところは、そこに大きな電子注入障壁が存在することになり、好ましくない。電子輸送性有機物の電子親和力は、陰極の仕事関数或いは有機発光材料の電子親和力と同程度の大きさであることが好ましい。なお、ここでいう同程度とは、±0.5eV以下の差であることをいう。

【0033】つまり、電子輸送性有機物としては、①適当な電子親和力の値を持つ、②適当な電荷移動度を持つ、③真空蒸着法により薄膜形成が可能であるという①~③の条件を満足すればよい。

①の電子親和力の値は、好ましくは、2.7eV以上であり、特に好ましくは、2.9eV以上である。

②の電荷移動度は、好ましくは、電子移動度が $10^{-6}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上である。なお、後述の発光層を構成する材料も、上記①~③の条件を満たすものとするのが好ましい。

【0034】電子輸送性有機物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報において発光層の材料として開示されている一連の電子伝達性化合物、オキサジアゾール環の酸素原子をイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体（例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムおよびビス（8-キノリノール）亜鉛等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代



わった金属錯体等)、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニンまたはこれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているもの、有機発光材料として示した前述のジスチリルピラジン誘導体が挙げられる。これらの材料は、単独で用いてもよく、或いは、異なる複数種類のものを同時に用いてもよい。但し、複数種類の材料を用いる場合には、それぞれ異なる蒸着源から蒸発させる必要がある。

【0035】(2) 電子注入層を構成する電子注入性材料

電子注入層の蒸着材料である電子注入性材料としては、有機EL素子の陰極の効率化に用いられるアルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類金属を採用できる。特に、電子を発光層に注入する観点からは、仕事関数が4 eV以下の金属を用いることが好ましい。アルカリ金属の具体例としては、リチウム(Li: 仕事関数2.9 eV)、ナトリウム(Na: 仕事関数2.75 eV)、カリウム(K: 仕事関数2.3 eV)、ルビジウム(Rb: 仕事関数2.16 eV)、およびセシウム(Cs: 仕事関数2.14 eV)が挙げられる。また、アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム(Ca: 仕事関数2.87 eV)、ストロンチウム(Sr: 仕事関数2.59 eV)、およびバリウム(Ba: 仕事関数2.7 eV)等の仕事関数2.9 eV以下のものが挙げられる。

【0036】このようなアルカリ金属とアルカリ土類金属とのうちで、アルカリ金属のみを一種または複数種類組み合わせ用いてもよく、アルカリ土類金属のみを単独でまたは複数種類組み合わせ用いてもよく、或いは、アルカリ金属の一種または複数種とアルカリ土類金属の一種または複数種とを組み合わせ用いてもよい。

【0037】好ましい、希土類金属の例としては、Yb, Sc, Er, Y等がある。電子注入性材料の他の好ましい例としては、LaB<sub>6</sub>, YbB<sub>6</sub>等のホウ化金属、TiN等の窒化金属、TiC等の炭素化物等があり、これらは、仕事関数4 eV以下で電子注入性である。別の電子注入性材料の例としては、MgO, BaO, SrO等のアルカリ土類金属酸化物、Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O等のアルカリ金属酸化物、LiF等のアルカリ金属のフッ化物、CaF<sub>2</sub>等のアルカリ土類金属のフッ化物があり、これらは好ましく用いられる。

【0038】(3) 正孔注入層を構成する有機物である正孔注入性有機物

正孔注入層の蒸着材料である正孔注入性有機物としては、既存の正孔注入材料を広く用いることができ、正孔の注入性或いは電子の障壁性を有しているものであればよい。例えば、従来より、電子感光体の正孔注入材料として用いられているものを適宜選択して用いることができ、正孔の移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  (電界強度 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ )以上であるものが好ましい。

【0039】具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン、アニリン系共重合体、導電性オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、後述する有機発光材としても採用できる芳香族ジメチリدين系化合物、p型Siやp型SiC等の無機半導体等を挙げることができる。正孔注入材料としては、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物またはスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、特に、芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0040】上記ポルフィリン化合物の具体例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等が挙げられる。

【0041】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の具体例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニル



ビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルのように2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、トリフェニルアミノユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン等が挙げられる。

【0042】(4)正孔注入層を構成する無機物である正孔注入性材料

正孔注入層の蒸着材料である正孔注入性金属材料としては、仕事関数が5eV付近以上の金属を採用することが望ましい。具体的な正孔注入性金属材料としては、金

(Au:仕事関数5.4eV)、ニッケル(Ni:仕事関数4.41~5.0eV)、パラジウム(Pd:仕事関数4.90eV)、レニウム(Ru:仕事関数4.96eV)、白金(Pt:仕事関数5.35~5.8eV)が挙げられる。このうち、金、ニッケル、パラジウムおよび白金は、一般的なWバスケット式の蒸着源を用いての蒸着が可能であり、レニウムは、細線の直接通電で蒸発可能である。また、金属ではないが、CdS、CaSe、PbSe、PbTe、ZnS、ZnSe等の半導体材料も正孔注入性材料として使用することができる。これらの半導体材料は、Wバスケットを用いて蒸発させることができる。

【0043】〔電荷注入層の構成〕

(1)電子注入層の組成

電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比は、モル比で電子輸送性有機物:電子注入性材料=100:1~1:100、好ましくは、10:1~1:50である。より好ましくは、電子輸送性有機物:電子注入性材料=3:1~1:3であり、さらに好ましくは、1:1程度である。特に、電子輸送性有機物としてAlqを用いるとともに電子注入性材料としてLiを用いた場合、Liの組成比が大きければ大きいほど電子注入層の導電性は向上するが、Liを酸化等を受けないように安定な状態で保持することが困難になる。このため、Alq:Liの組成比は、モル比で1:1とすることが好ましい。

【0044】Alqの分子量は459、Liの分子量が約7であるため、モル比が1:1の場合でも、重量比は65:1程度となる。従って、従来の方法では、AlqおよびLiをこの組成比で大面積の基板に対して均一に再現性よく蒸着するのは困難であるが、本発明の方法によれば、膜面内における均一性を確保できるとともに良好な再現性を得られる。

【0045】本発明により電子注入層を成膜するにあたって、電子輸送性有機物をAlq、電子注入性材料をLiとした場合、有機EL素子の素子性能を大きく左右するのは電子注入層の電子注入性能であることから、素子性能は、電子注入層における電子注入材料Liの組成比

(モル比)に大きく依存することになる。Liは、全元素の中で最も質量の小さい金属(原子量~7)であり、Alqは分子量が459の化合物であるため、モル比により電子注入層の組成を制御する場合、蒸着速度、特にLiの蒸着速度をいかにして制御するかがポイントとなる。

【0046】本発明の第4の蒸着方法では、基板を回転させるとともに、その回転軸線から偏心した位置に設けた蒸着源から二元共蒸着により電子注入層を成膜するので、特に、大面積の素子を形成する場合に、有機EL素子の面内における素子性能を確実に均一化できる。

【0047】(2)電子注入層の膜厚

電子注入層の電気伝導率は、電子注入性材料(電子注入性金属)の組成により変化するため、それに応じて電子注入層の最適な膜厚は変化するが、概ね、1nm~1μm、好ましくは、3~300nm、さらに好ましくは、5~50nmである。膜厚10nm以下では、膜の成長が不十分で蒸着膜が島状構造をとっていると考えられるが、5nm程度の膜厚でも均一な発光が得られているため、十分な素子性能を発揮できる。

【0048】(3)正孔注入層の組成および膜厚

正孔注入層の正孔注入性有機物と正孔注入性材料との組成比は、前記電子注入層の組成比と同様であり、その膜厚も前記電子注入層の膜厚と同様である。

【0049】〔蒸着源〕有機化合物からなる有機EL素子の形成に用いる蒸着源としては、基板への熱等によるダメージが少ない蒸着源を採用することが好ましい。本発明では、蒸着材料を収納した容器と、この容器の外側に配設されたヒータと、このヒータの外側に配設された断熱層とを含む蒸着源を用い、この蒸着源を有機EL素子を構成する蒸着材料の数だけ用意して、冷却手段を有するシュラウド中に収納し、後述する素子構成に従って順次成膜を行う。

【0050】〔蒸着条件〕

(1)基板

形状や大きさに特に制限はないが、本発明は、大面積の基板、具体的には、矩形平板状の基板の場合、一辺の長さが10cmを越える基板に対して特に有効であり、小面積の基板に対しても膜面内の均一性の向上には有効である。また、大面積の基板に成膜した後に小面積の基板を多面取りする際にも有効である。

【0051】(2)基板と蒸着源との垂直距離Ts(図2参照)

基板と蒸着源との距離が大きいほど、基板の面内における膜厚の均一性が向上する。但し、基板と蒸着源との距離が大きいほど基板以外の部分に付着する蒸発物が増加するので、ロスが大きくなる。例えば、基板が100mm×200mmの矩形平板状である場合、基板と蒸着源との距離は、200mm~400mm程度とすることが好ましい。

### 【0052】(3) 蒸着源の配置

基板の回転軸線を中心とする円の円周上に蒸着源を配設する場合、その円の半径Mは、基板の一辺の長さLと、基板および蒸着源の距離Tとを定めた後に決定する。この際、蒸着材料の飛び方は蒸着源のタイプにより異なるため、円の半径Mは、蒸着材料の空間分布を考慮して決定する。この空間分布とは、所定の蒸着方位に対する単位時間当たりの蒸発量を測定して確定されるものである。空間分布は、蒸着源のタイプにより異なるが、一般に、余弦則に従う。つまり、蒸着分子の入射角度 $\Phi = N \cos^n \theta$  (N: 基板のうち蒸着源の蒸着面と垂直方向に対向する部分の膜厚、 $\theta$ : 入射角度) となり、nの値を実際の計測値により求める。

【0053】本発明の第4の蒸着方法では、基板を回転させながら蒸着を行うので、基板における膜厚分布は、回転軸を中心とした同心円状となる。このため、回転軸線から径方向の一次元の長さである $1/2 \times L$  (Lは、基板の一辺の長さや、基板の面で膜の均一性が要求される部分の長さ) において、膜厚がある一定の範囲内で等しくなるようにシュミレーションの結果、蒸着源を配設する円の半径Mを決定する。

【0054】電荷注入層を形成する場合、上述のようにして決定した半径Mの円周上に、電荷輸送性有機物の蒸着源と、電子注入性材料または正孔注入性材料の蒸着源とを配置する。このため、蒸着材料として用いる電荷輸送性有機物の蒸着源と、電子注入性材料または正孔注入性材料の蒸着源とは互いに同一タイプとし、蒸着材料の飛び(空間分布)が同一となるようにする。この場合、均一な電荷注入層を成膜するための好ましい方法としては、電荷注入層が電子注入層の場合、空間分布が同一の電子輸送性有機物と電子注入性材料とを選定し、これらを蒸発させるための蒸着源をそれぞれ前述した半径Mの円周上に配置する方法が挙げられる。また、別の方法としては、空間分布を考慮して、電子輸送性有機物の蒸着源を半径Mの円周上に配置するとともに、この円と異なる半径M'の円周上に電子注入性材料の蒸着源を配置する方法がある。

【0055】さらに、電荷注入層の膜厚方向の組成を一定にする場合には、電荷輸送性有機物と電子注入性材料または正孔注入性材料との各蒸着源を互いに近接した位置に設けることが望ましい。一方、電荷輸送性有機物と電子注入性有機物との組成比を、電荷注入層の厚さ方向に異ならせる場合、電荷輸送性有機物の蒸着源と、電子注入性有機物との各蒸着源を意図的に離れた位置に配置する。

### 【0056】(4) 基板の回転

回転速度等には特に制限はないが、概ね、3rpm~10rpm程度が適当である。また、前述したように、電荷注入層の組成比を厚さ方向に異ならせる場合には、組成比に基板の回転速度が関係してくる。

### (5) 蒸着真空度

蒸着開始前には、予め、 $10^{-3}$ 以下、好ましくは、 $10^{-4}$ Paとすればよく、蒸着中においては、 $10^{-4}$ Pa台の真空を維持することが望ましい。

### 【0057】(6) 蒸着速度

電荷注入層を形成する場合を例に説明する。各蒸着材料の蒸着速度は、電荷輸送性有機物と電子注入性材料または正孔注入性材料との組成比が所望の組成比となるようにそれぞれ調整する。例えば、電子輸送性有機物としてAlqを用い、電子注入性材料としてLiを用いて電子注入層を成膜する場合、蒸着速度は、 $Alq:Li = 3 \sim 4 \text{ \AA/s} : 0.1 \text{ \AA/s}$ とすることが好ましい。

【0058】蒸着材料のうち電荷輸送性有機物の蒸着速度は、均一な成膜性が得られるとともに、蒸着源の温度が過度に昇温して電荷輸送性有機物が分解することがないような速度とすることが望ましい。このような電荷輸送性有機物の蒸着速度の好ましい範囲は、 $0.1 \text{ \AA/s} \sim 50 \text{ \AA/s}$ であり、特に好ましくは、 $0.5 \text{ \AA/s} \sim 10 \text{ \AA/s}$ である。

【0059】また、電子注入性材料の蒸着速度は、蒸着源が過度に高温になったとき電荷輸送性有機物が損傷を受けないように設定するとともに、電子注入性材料を均一に成膜できるように設定することが好ましい。電子注入性材料の蒸着速度の好ましい範囲は、 $0.001 \text{ \AA/s} \sim 50 \text{ \AA/s}$ であり、特に好ましくは、 $0.01 \text{ \AA/s} \sim 1 \text{ \AA/s}$ である。

【0060】〔有機EL素子への応用〕既述した通り、本発明は有機EL素子において、電荷注入層(正孔注入層、或いは電子注入層)を形成する際に非常に有効となる。この電荷注入層を含む有機EL素子としては、以下のようなものがある。すなわち、透明基板上に形成され、かつ、当該透明基板を光取り出し面とするタイプの有機EL素子の層構成の具体例としては、例えば、透明基板上の積層順が次の①~③のものが挙げられる。なお、基板を光取り出し面としない場合には、基板上の積層順を次の①~③の逆とすることもできる。

①陽極/正孔注入層/発光層/陰極

②陽極/発光層/電子注入層/陰極

③陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

【0061】発光層は、通常1種または複数種の有機発光材料によって形成されるが、有機発光材料と電子注入性材料および/または正孔注入性材料との混合物や、当該混合物もしくは有機発光材料を分散させた高分子材料等によって形成される場合もある。また、上述した層構成の有機EL素子の外周に当該有機EL素子を覆うようにして、有機EL素子への水分や酸素の浸入を防止するための封止層が設けられる場合もある。

【0062】本発明の有機EL素子では、各層を構成する材料については特に限定されるものではなく、種々の材料を用いることができる。基板も含めて、前述した電

子注入層および正孔注入層以外の各層について以下記述する。

#### 【0063】(1) 基板

基板を光取り出し面とする場合には、前述したように透明基板を用いる。この透明基板は、発光層からの発光（E-L光）に対して高い透過性（概ね80%以上）を与える物質からなっていればよく、その具体例としては、アルカリガラス、無アルカリガラス等の透明ガラスや、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフッ化ビニル、ポリアクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、非晶質ポリオレフィン、フッ素系樹脂等の透明樹脂、または石英等からなる板状物やシート状物、あるいはフィルム状物が挙げられる。どのような透明基板を用いるかは、目的とする有機EL素子の用途等に応じて適宜選択可能である。一方、基板を光取り出し面としない場合には、上述した透明基板以外のものについても、基板として利用することができる。この場合の基板は無機物であってもよいし有機物であってもよい。

#### 【0064】(2) 陽極

陽極の材料としては、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属、CuI、ITO、錫酸化物、亜鉛酸化物等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光（E-L光）を陽極側から取り出す場合、陽極における前記E-L光の透過率は10%以上であることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

#### 【0065】(3) 発光層

発光層の材料として使用する有機発光材料は、(a)電荷の注入機能、すなわち、電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができ、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能、(b)輸送機能、すなわち、注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能、および(c)発光機能、すなわち、電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能、の3つの機能を併せもつものであればよいが、上記(a)～(c)の各機能それぞれについて十分な性能を併せもつことは必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性よりも大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。有機発光材料としては、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。

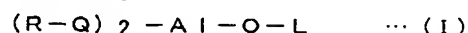
【0066】上記の蛍光増白剤の具体例としては、ベン

ゾオキサゾール系では、2, 5-ビス（5, 7-ジ-*tert*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス（5, 7-*tert*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕スチルベン、2, 5-ビス（5, 7-ジ-*tert*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフェン、2, 5-ビス〔5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフェン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4-ジフェニルチオフェン、2, 5-ビス（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフェン、4, 4'-ビス（2-ベンゾオキサゾリル）ジフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール、2-〔2-〔4-クロロフェニル〕ビニル〕ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール等が挙げられる。ベンゾチアゾール系では、2, 2'-（*p*-フェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾール等が挙げられ、ベンゾイミダゾール系では、2-〔2-〔4-（2-ベンゾイミダゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール、2-〔2-〔4-カルボキシフェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール等が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ（1971）、第628～637頁および第640頁に列挙されている。

【0067】また、上記のスチリルベンゼン系化合物の具体例としては、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（3-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（4-メチルスチリル）ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス（2-エチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（3-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）-2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0068】さらに、上述した蛍光増白剤およびスチリルベンゼン系化合物以外にも、例えば、12-フタロペリノン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、下記一般式(1)

#### 【0069】



（式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素数6～24の炭化水素を表し、O-Lはフェノレート配位子を表

し、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回って結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す。)で表される化合物等も、有機発光材料として用いることができる。

【0070】ここで、上記芳香族ジメチリデン系化合物の具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシリレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル等、およびこれらの誘導体が挙げられる。また、上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

【0071】その他、上述した有機発光材料をホストとし、当該ホストに青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは前記ホストと同様の蛍光色素をドーパした化合物も、有機発光材料として好適である。有機発光材料として前記の化合物を用いた場合には、青色から緑色の発光(発光色はドーパントの種類によって異なる)を高効率で得ることができる。前記化合物の材料であるホストの具体例としては、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料(特に好ましくは、例えば、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル)が挙げられ、前記化合物の材料であるドーパントの具体例としては、ジフェニルアミノビニルアリーレン(特に好ましくは、例えば、N, N-ジフェニルアミノビフェニルベンゼン)や4, 4'-ビス[2-[4-(N, N-ジエポトリル)フェニル]ビニル]ビフェニルが挙げられる。

【0072】上述した有機発光材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができるが、スパッタリング法以外の方法を適用することが好ましい。また、発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして形成される発光層の膜厚

については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。

【0073】発光層も蒸着法で形成するのが好ましい。特に、ホストドーパント系の場合、電荷注入層同様、2元蒸着となり好適である。すなわち、発光層の成膜に蒸着法を用いれば、この蒸着法のみで発光層および電荷注入層を連続して成膜できるので、設備の簡略化や精算時間の短縮を図るうえで有利である。その際、目的とする有機EL素子が基板上に陽極、有機層および陰極をこの順で順次形成したものである場合には少なくとも有機物層を構成する各層(当該有機物層が単層構造である場合を含む。)の形成から陰極の形成までを、また、目的とする有機EL素子が基板上に陰極、有機物層および陽極をこの順で順次形成したものである場合には陰極の形成から陽極の形成までを、それぞれ連続的に行うことが好ましい。すなわち、ある層A(陰極を構成する合金領域または上部金属領域である場合を含む。)を形成するまでの間に前記の層Aが空気に触れないようにして各層の成膜を行うことが好ましい。

【0074】また、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子と同様に、素子への水分や酸素の浸入を防止するための封止層を有していてもよい。封止層の材料の具体例としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸収率1%以上の吸水性物質および吸水率0.1%以下の防湿性物質、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属、MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素および当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が挙げられる。

【0075】封止層の形成にあたっては、真空蒸着法、スピンコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜適用することができる。封止層の材料として液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させた

ものを用いる場合には、基板上に形成されている有機ＥＬ素子（既に別の封止層があってもよい。）の外側に、当該有機ＥＬ素子との間に空隙を形成しつつ、前記基板と共同して有機ＥＬ素子を覆うハウジング材を設け、前記基板と前記ハウジング材とによって形成された空間に前記液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたものを充填することによって封止層を形成することが好ましい。前記のハウジング材としては、吸水率の小さいガラスまたはポリマー（例えば三フッ化塩化エチレン）からなるものが好適に用いられる。ハウジング材を使用する場合には、上述した封止層を設けずに、当該ハウジング材のみを設けてもよいし、当該ハウジング材と前記基板とによって形成された空間に酸素や水を吸着する前記の吸着剤の層を設けるか当該吸着剤からなる粒子を分散させてもよい。

#### 【0076】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の一形態を図面に基いて説明する。

#### （１）真空蒸着装置

図１および図２には、本実施形態で用いる真空蒸着装置１が示されている。この真空蒸着装置１は、内部が図示しない排気手段により所定の減圧状態に維持できる真空槽１０と、この真空槽１０内の上部に設置された基板ホルダ１１と、この基板ホルダ１１の下方に対向配置された複数の蒸着源２Ａ、２Ｂ、２Ｃ、２Ｄ、２Ｅ、２Ｆとを含んで構成されている。

【0077】基板ホルダ１１は、基板３の周縁部を支持する保持部１２を備え、真空槽１０内で基板３を水平に保持する。この基板ホルダ１１の上面中央部分には、基板３を回転させるための回転軸部１３が垂直方向に立設されている。この回転軸部１３には、回転駆動手段であるモータ１４が接続され、このモータ１４の回転駆動により、基板ホルダ１１に保持された基板３が、その基板ホルダ１１とともに回転軸部１３を回転中心として自転するようになっている。つまり、基板ホルダ１１の中央に設けられた回転軸部１３が基板３の回転軸線１３Ａとして設定されている。

【0078】真空槽１０は、シュラウドを構成するベースプレート５と、このベースプレート５の上に被せられた槽本体６とを備え、内部が図示しない排気手段により所定の減圧状態に維持できるようになっている。ベースプレート５には、回転軸線１３Ａを中心とする半径Ｍ（基板３の一辺の長さをしとしたときに、 $M > 1/2 \times L$ ）の円２１の円周上において、 $60^\circ$ の間隔毎に前記蒸着源２Ａ～２Ｆの開口部外周を収納保持するための収納部７が形成され、かつ、内部が空洞８に形成されている。従って、蒸着源２Ａ～２Ｆは、基板３の回転軸線１３Ａから離れた位置に配設されている。なお、蒸着源の数は、６つに限定されるものではなく、複数であれば、５つ以下であってもよく、あるいは、７つ以上であって

もよい。空洞８には、給水パイプ８Ａおよび排水パイプ８Ｂが接続され、これらのパイプ８Ａ、８Ｂを通じて室温以下の冷媒、例えば、 $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 前後の冷却水または液体窒素が循環されるようになっている。これらによって、蒸着源２Ａ～２Ｆの開口部を冷却する冷却手段９が構成されている。

【0079】蒸着源２Ａ～２Ｆは、図３に示すように、蒸着材料を収納する容器としてのるつぼ２１と、このるつぼ２１の外側に均熱部材２２を介して配設されたヒータ２３と、このヒータ２３の外側に設けられた断熱層２４と、これらを収納した外筒２５と、この外筒２５の外側に旋回された水冷パイプ２６と、前記るつぼ２１の開口部２１Ａを含む外筒２５の開口部を開閉するシャッタ装置２７とを有するセル型蒸着源から構成されている。なお、２８は熱電対である。

【0080】るつぼ２１は、石英、グラファイト（カーボン）、グラシーカーボン（ガラス成分含有グラファイト）、ＢＮ（窒化硼素）、アルミナなどの材料によって、比較的大きな開口部２１Ａを有する筒状容器に形成され、その開口部２１Ａがベースプレート５の上面と同じか、それより僅か下方に位置するように保持されている。均熱部材２２は、ヒータ２３からの熱をつるぼ２１に対して均一にかつ効率的に伝達するためのもので、ＳＵＳ、Ｃｕなどの材料によって薄板筒状に形成されている。

【0081】断熱層２４は、均熱部材２２と同じ材料によって形成されかつ内外に積層された薄板筒状２つの熱反射部材２４Ａ、２４Ｂと、この外側の熱反射部材２４Ｂと前記外筒２５との間に設けられた真空層２４Ｃとを含んで構成されている。熱反射部材２４Ａ、２４Ｂは、内面側が平滑面（好ましくは鏡面）に仕上げられ、厚みが少なくとも均熱部材２２より厚く（約２倍以上）形成されている。真空層２４Ｃは、真空槽１内に連通されている。

【0082】シャッタ装置２７は、図４にも示すように、ベースプレート５に垂直にかつ回動可能に設けられた回動軸２７Ａと、この回動軸２７Ａにアーム２７Ｂを介して取り付けられ前記外筒２５の開口部より大きな円盤状のシャッタ板２７Ｃと、前記回動軸２７Ａを回転させてシャッタ板２７Ｃを回動変位させる駆動手段２７Ｄとから構成されている。シャッタ板２７Ｃは、開閉動作時にベースプレート５の上面と接することがないように、ベースプレート５の上面に対して僅かな隙間をもって取り付けられている。

#### 【0083】（２）電荷注入層の作製

本実施形態では、前述した真空蒸着装置１を用い、電荷注入層である電子注入層または正孔注入層を基板３上に成膜する場合について説明する。すなわち、正方形平板状に形成された基板３を用意し、この基板３を基板ホルダ１１の保持部１２に係止して水平な状態で保持させ

る。ここで、電子注入層を成膜する場合、円21周上で近接する二つの蒸着源2B、2Cに、電子輸送性有機物と電子注入性材料とをそれぞれ供給し、図示しない排気手段により、真空槽10内を所定の真空度になるまで減圧する。

【0084】この後、蒸着源2B、2Cを加熱して、各蒸着源2B、2Cからそれぞれ電子輸送性有機物および電子注入性材料を同時に蒸発させるとともに、モータ14を回転駆動させて基板3を回転軸線13Aを軸に所定速度で回転させる。このようにして、基板3を自転させながら電子輸送性有機物および電子注入性材料を共蒸着して電子注入層を成膜する。

【0085】このとき、蒸着源2B、2Cのヒータ23から外部へ逃げようとする熱は、断熱層24の熱反射部材24A、24Bによってつぼ21に向かって反射されるとともに、真空層24Cによって外部と遮断されているから、外部へ逃げる熱量を少なくできる。従って、蒸着源2B、2Cから外部へ逃げる熱による熱影響（蒸着源間の熱干渉や基板3への悪影響）を極力抑えることができる。しかも、熱反射部材24A、24Bによって反射された熱およびヒータ23からつぼ21に向かって放射される熱は、均熱部材22によってつぼ21に対して均一に伝達されるから、つぼ21内の蒸着材料は局部的に加熱されることなく均一に加熱されて蒸発される。このとき、蒸着源2B、2Cは、基板3の回転軸線13Aから所定距離Mだけずれた位置に設けられているので、基板3の回転により、電子輸送性有機物および電子注入性材料の基板3への入射角度が変化して、蒸着材料が基板3に対して一様に付着するようになる。

【0086】また、正孔注入層を成膜する場合には、蒸着源2B、2Cにそれぞれ蒸着材料としての正孔注入性有機物および正孔注入性材料を供給し、電子注入層の場合と同様にして成膜を行う。

#### 【0087】(3) 有機EL素子の作製

本実施形態では、前述した真空蒸着装置1を用いて、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極という素子構成の有機EL素子を作製する場合について説明する。まず、ガラス製の基板3上に予め陽極となるITO透明電極（下部電極に相当）が形成されたもの（以下、下部電極付基材という）を用意する。この下部電極付基材を有機溶媒中で超音波洗浄した後、乾燥窒素ガスを吹き付けて、ITO透明電極の表面から有機溶媒を除去する。この後、UV／オゾン洗浄を行って、ITO透明電極の表面から有機物を除去する。

【0088】次に、洗浄した下部電極付基材を基板ホルダ11に装着するとともに、正孔注入層を構成する正孔注入性有機物を蒸着源2Aに、電子注入層および発光層を構成する電子輸送性有機物を蒸着源2Bに、電子注入層を構成する電子注入性金属を蒸着源2Cに、陰極を構成する金属を蒸着源2Dに、それぞれ供給する。そし

て、真空槽10内を所定の真空度になるまで減圧した後、下部電極付基材のITO透明電極上に、正孔注入層、有機発光層、電子注入層および陰極をこの順で順次積層して有機EL素子を得る。このとき、正孔注入層の形成から陰極の形成までの間は、一度も真空を破ることなく有機EL素子を作製する。

【0089】薄膜層の積層にあたっては、まず、蒸着源2Aから正孔注入性有機物を蒸発させてITO透明電極上に正孔注入層を蒸着する。この蒸着時には、下部電極付基材は、特に加熱も冷却もしない。次いで、蒸着源2Bから、有機発光材料としての電子輸送性有機物を上述した正孔注入層の成膜時と同様の条件で蒸発させて、正孔注入層上に有機発光層を蒸着する。次に、前述した「(2) 電荷注入層の作製」と同様にして、蒸着源2Bおよび蒸着源2Cからそれぞれ電子輸送性有機物および電子注入性金属を同時に蒸発させて、有機発光層上に電子注入層を成膜する。続いて、蒸着源2Dから陰極用の金属を蒸発させて電子注入層上に陰極を蒸着する。ここで、正孔注入層の形成から陰極の形成まで、基板ホルダ11に保持させた下部電極付基材を回転させながら蒸着を行う。

#### 【0090】

【実施例】次に、本発明の効果を、具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 【蒸着源の構造について】

（比較例1）一般的な高融点金属からなる蒸着ポートを用いて、有機材料を蒸着させる。

・ポート：長さ100mm、幅20mmのMo製昇華金属用ポート

・有機材料：Alqを0.6g充填

・蒸着温度：310℃～330℃（蒸着ポートの通電用金属バーへの固定時の接触抵抗の再現性がなく、熱電対のポートへの熱接触に再現性がないため）

・蒸着速度：2Å/s

このような条件で、500Åを連続的に10回蒸着した後、ポート残留物を見たところ、黄色のAlqの上を、茶色の弱蛍光性の部分（不純物）が表面を覆っていた。

【0091】（実施例1）実施例1は、前記実施形態のセル型蒸着源を用いて、有機材料を蒸着させた。

・蒸着源のつぼ：石英製、容量100cc

・有機材料および蒸着速度は、比較例1を同じ

その結果は、蒸着温度は305℃で安定しており、つぼの残留物には比較例1のような茶色の部分が殆ど見られなかった。

【0092】【シュラウド（冷却構造を有するベースプレート）の有無について】

（実施例2）実施例2は、実施形態のように、シュラウド（冷却手段を備えたベースプレート）内にセル型蒸着源を収納し、そこにAlqを0.6g充填したのち、蒸着可能な温度（305℃）まで加熱し維持した。但し、



セル型蒸着源と基板との距離  $T_s$  は 400 mm、真空槽の真空度が  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa である。また、シャッタ装置は閉じたままとし、基板へ Alq が付着しないようにした。そこへ、ITO 付ガラス基板を挿入して 10 分間保持し、その前後（挿入前と 10 分後）の純水の接触角を、シュラウドへ冷却水（20℃）を通水したとき

と、通水しなかったときとの 2 条件で測定した。なお、ITO 付ガラス基板は、真空槽へ挿入前に予め UV 洗浄装置にて、15 分間洗浄していた。

【0093】

【表 1】

	シュラウド通水	シュラウド非通水	*蒸着源加熱せず
挿入前 接触角(°)	22	23	23
10 分後 接触角(°)	23	30	24

\* Alq 蒸着源を加熱せず、シュラウドにも通水しなかった。

【0094】この結果から、接触角の増加は基板表面への非親水性の不純物等の付着が原因と考えられる。シャッタ装置を閉じているにも拘わらず、シュラウド非通水では、接触角が明らかに増加している。これは、蒸着材料中に僅かに含まれる不純物、あるいは、Alq がシャッタ装置のシャッタ板と蒸着源の開口部との隙間から飛び出し、基板に付着したものと考えられる。シュラウド通水では、接触角が殆ど変化していないことから、不純物、あるいは、Alq が水冷シュラウドにトラップさ

れ、基板への付着が抑えられているためと考察される。

【0095】〔基板と蒸着源との関係について〕

（実施例 3）実施例 3 は、電子輸送性有機物として Alq を用いるとともに電子注入性金属として Li を用い、有機 EL 素子の電子注入層となる Alq と Li との混合膜を成膜する実験である。実施例 3 では、以下の具体的な条件等を採用した。

【0096】

#### （1）蒸着装置

- ・基板 : ガラス基板 (200mm × 200mm × 1.1mm)
- ・蒸着源と基板との距離  $T_s$  : 400 mm
- ・回転軸線と蒸着源の距離  $M$  : 150 mm (円の半径  $M$ )
- ・ Alq の蒸着源 : 実施形態のセル型蒸着源
- ・ Li の蒸着源 : 実施形態のセル型蒸着源

【0097】

#### （2）蒸着条件

- ・蒸着時の真空度 :  $6.5 \times 10^{-5}$  Pa
- ・蒸着前の真空度 :  $6.4 \times 10^{-5}$  Pa
- ・ Alq の蒸着速度 :  $3.5 \text{ Å/s}$   
(水晶振動子式膜厚計〔日本真空技術(株)製 CRTM-7000〕により測定)
- ・ Li の蒸着速度 :  $0.1 \text{ Å/s}$  (Alq と同様に測定)
- ・基板の回転速度 : 5 rpm
- ・ Alq の成膜膜厚 : 1000 Å (CRTM-7000により測定)
- ・ Li の成膜膜厚 : 28 Å

【0098】以上の条件を採用するとともに、図 5 に示すように、基板 3 の表面を 16 等分して一辺の長さ  $P$  が 50 mm の正方形の区画を設定し、その区画線上の 4 A ~ 4 M の 13 点に対してそれぞれ 10 mm 角のガラス基板 4 を貼り付けて、この基板 3 上に Alq および Li を共蒸着した。このようにして得た Alq および Li からなる薄膜層について、各ガラス基板 4 の中心の膜厚を測定するとともに、当該中心における Li の組成比を X 線光電子分光装置 (ESCA) を用いて求めた。その結果を表 2 に示す。

【0099】

【表 2】



測定点	膜厚 (Å)	Li / Al
4 A	1053	1.0
4 B	1035	1.0
4 C	1047	1.0
4 D	1088	1.1
4 E	1091	1.0
4 F	1093	1.1
4 G	1082	1.1
4 H	1075	1.0
4 I	1082	1.1
4 J	1065	1.1
4 K	1010	1.0
4 L	1008	1.0
4 M	1025	1.0

【0100】(比較例2) 前記実施例3において、図6に示すように、Alqの蒸着源2BとLiの蒸着源2Cとを回転軸線13Aと直交する同一直線上に配置するとともに、回転軸線13Aと蒸着源2B、2Cとの各距離Mをそれぞれ30mmとし、基板3を回転させないで蒸着を行った以外は、前記実施例3と同様にしてAlqとLiとの混合膜の成膜を行い、得られた薄膜層の膜厚およびLiの組成比を測定した。その結果を表3に示す。

【0101】

【表3】

測定点	膜厚 (Å)	Li / Al
4 A	895	0.6
4 B	941	1.1
4 C	884	1.1
4 D	911	0.7
4 E	922	1.1
4 F	1022	0.8
4 G	919	1.2
4 H	1015	1.3
4 I	1067	0.7
4 J	908	1.2
4 K	895	0.5
4 L	920	1.0
4 M	950	1.1

- ・ NPDの蒸着時の真空度 :  $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下
- ・ NPDの蒸着速度 :  $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$
- ・ NPDの膜厚 :  $60 \text{ nm}$
- ・ 有機発光層の蒸着時の真空度 :  $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下
- ・ 有機発光層の蒸着速度 :  $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$
- ・ 有機発光層の膜厚 :  $60 \text{ nm}$
- ・ 電子注入層の膜厚 :  $20 \text{ nm}$
- ・ Alの蒸着時の真空度 :  $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
- ・ Alの蒸着速度 :  $1 \text{ nm/s}$
- ・ Alの膜厚 :  $150 \text{ nm}$

【0106】以上の条件で作製した各位置4A、4C、4G、4K、4Mの有機EL素子は、いずれも直流電圧

【0102】表2、3より、実施例3のように、基板を回転させながらAlqおよびLiを共蒸着するとともに、回転軸線と各蒸着源との距離Mを基板の辺の長さLより大きくなるように設定することで、膜面内において、膜厚およびLiの組成比の均一化を達成できることがわかる。

【0103】(実施例4) 実施例4は、前記実施形態に基づいて、有機EL素子を作製する実験である。実施例4では、以下の具体的な条件等を採用した。

(1) 蒸着材料

・ 正孔注入層 : 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル (以下、NPDと略記する)

・ 発光層 : Alq

・ 電子注入層 : Alq, Li

・ 陰極 : Al

【0104】(2) 蒸着装置

以下の条件を採用した以外は、前記実施例3の蒸着装置と同様な条件を採用した。

・ 基板 : 前記実施例1において示した基板上の4A、4C、4G、4K、4Mの各位置に、ガラス基板(25mm×75mm×1.1mm)上に膜厚100nmのITO透明電極を形成した下部電極付基材を配置し、発光面積32mm<sup>2</sup>(4mm×8mm)の有機EL素子を作製できるようにしたものを用いた。

・ NPDの蒸着源 : 実施形態のセル型蒸着源

・ Alの蒸着源 : 実施形態のセル型蒸着源

【0105】(3) 蒸着条件

前記実施例3と同様な蒸着条件を採用するとともに、以下の条件を採用した。

4Vから明瞭な発光が確認され、輝度計の視野では無発光点が見あたらず、発光の均一性が良好であった。これ

らの各有機ＥＬ素子の初期性能を表４に示す。

【０１０７】

【表４】

素子位置	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電力変換効率 (lm/W)
４Ａ	50.5	2520	1.57
４Ｃ	51.0	2530	1.56
４Ｇ	50.3	2515	1.57
４Ｋ	50.0	2513	1.58
４Ｍ	50.8	2520	1.56

【０１０８】表４より、各位置４Ａ、４Ｃ、４Ｇ、４Ｋ、４Ｍの素子は、いずれも発光性能が同一であると認められ、基板上の２００mm角の領域内で均一に有機物層（正孔注入層、有機発光層、電子注入層）および陰極が形成されていると考察される。特に、陰極からの発光層への電子注入の役割を果たして、有機ＥＬ素子性能を大きく左右する電子注入層ＡｌＱ：Ｌｉが、各位置において均一な組成および均一な膜厚で形成されているためであると考えられる。

【０１０９】なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる他の構成等を含み、以下に示すような変形なども本発明に含まれる。すなわち、前記実施形態では、電子輸送性有機物と電子注入性材料との蒸着源を近接させることで、厚さ方向における組成比の均一化を図るようにしていたが、蒸着源の配設数をｎとしたときに、各蒸着源を円の中心から３６０°／ｎの角度で配設して、各蒸着源から蒸着材料を同時に蒸発させて成膜を行ってもよい。

【０１１０】この場合、基板の各部分において複数の蒸着材料が順次重なるように成膜されるので、膜の厚さ方向に組成比の異なる薄膜層を成膜できる。例えば、電子輸送性有機物および電子注入性材料の各蒸着源を、図１における蒸着源２Ａ、２Ｄとすることで、厚さ方向において電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比が異なる電子注入層を成膜できる。

【０１１１】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明の素子用薄膜層の蒸着方法および蒸着装置によれば、有機材料を、大面積の基板に連続的、かつ、再現性よく、しかも、均一に不純物の混入なく蒸着できる。本発明の有機ＥＬ素子によれば、不純物の混入がない大面積の電荷注入層を得ることができるとともに、その電荷注入層の膜面内における電子輸送性有機物と電子注入性材料との組成比の均一化を実現でき、これにより、駆動電圧および素子の寿命の安定化を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施形態を示す斜視図。

【図２】前記実施形態の真空蒸着装置を示す断面図。

【図３】前記実施形態の蒸着源を示す断面図。

【図４】前記実施形態の蒸着源のシャッタ装置を示す平面図。

【図５】本発明の実施例３で用いる基板を示す平面図。

【図６】比較例２で使用する真空蒸着装置を示す斜視図。

【符号の説明】

１ 真空蒸着装置

２Ａ、２Ｂ、２Ｃ、２Ｄ、２Ｅ、２Ｆ 蒸着源

３ 基板

５ ベースプレート（シュラウド）

７ 収納部

９ 冷却手段

１３Ａ 回転軸線

１４ モータ（回転駆動手段）

２１ りんぼ（容器）

２２ 均熱部材

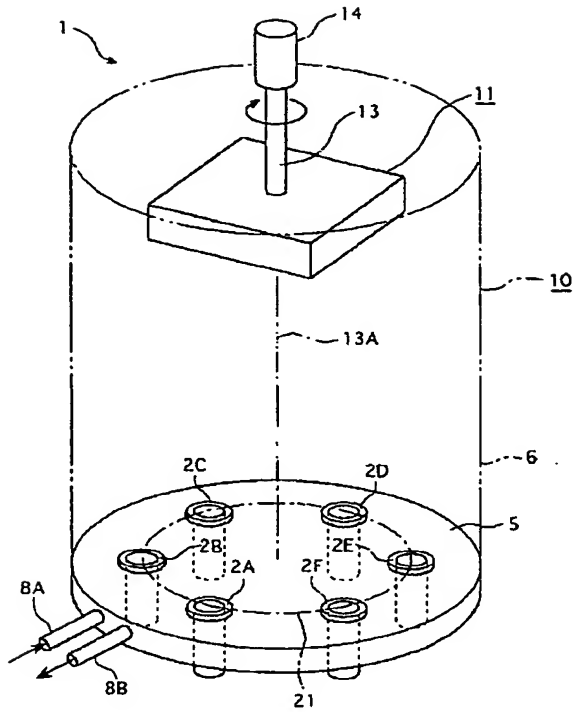
２３ ヒータ

２４ 断熱層

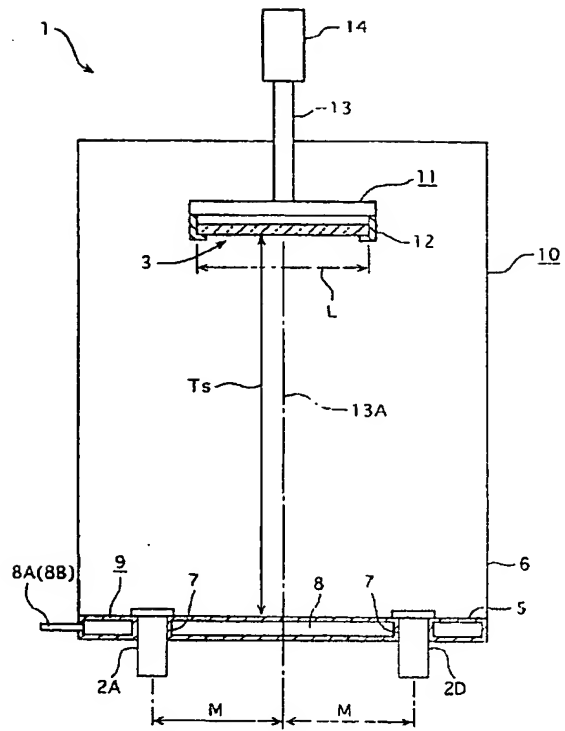
２４Ａ、２４Ｂ 熱反射部材

２４Ｃ 真空層

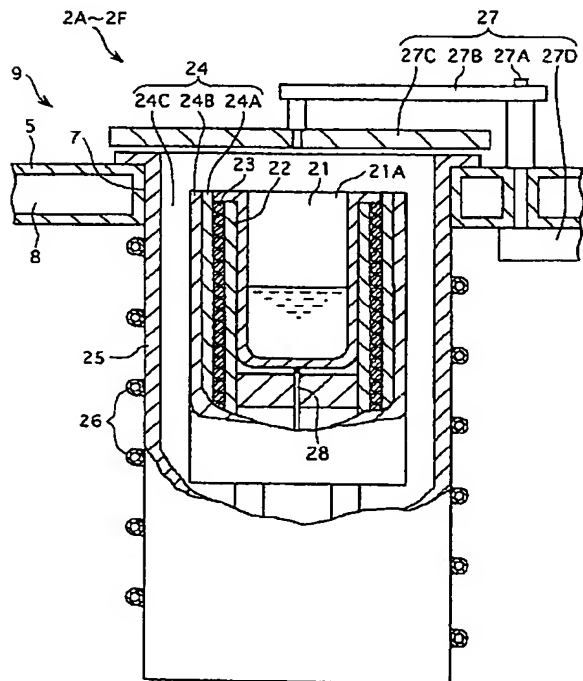
【図1】



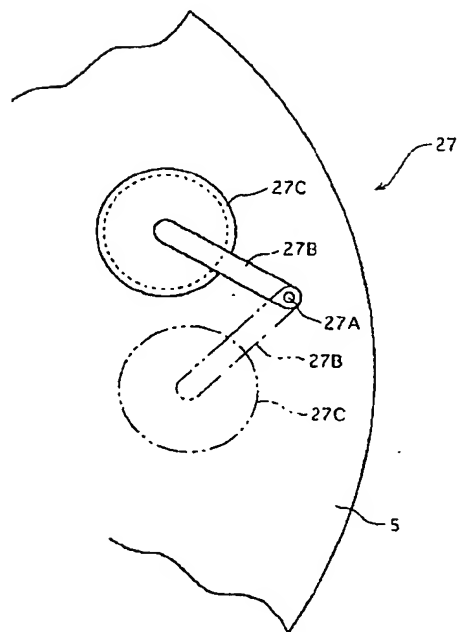
【図2】



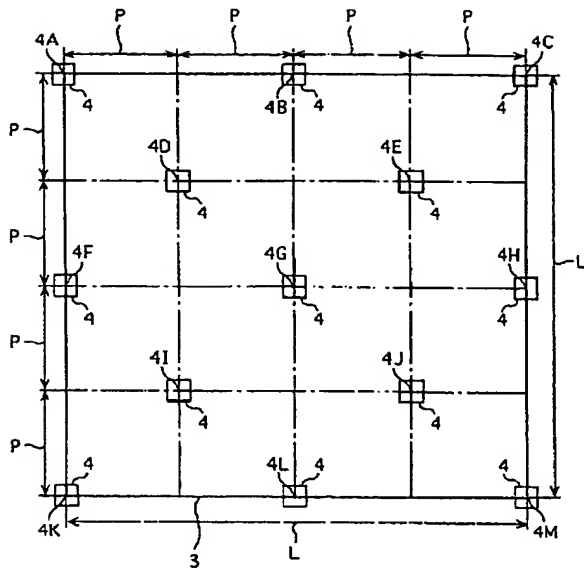
【図3】



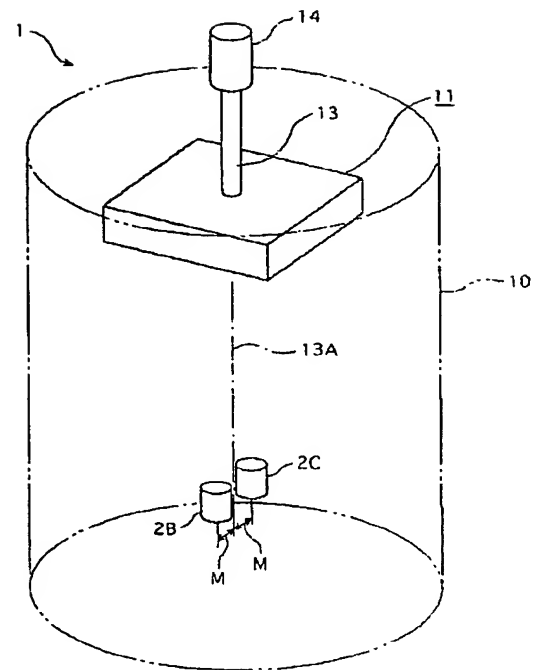
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB04 AB06 AB12  
 AB13 BB01 CA01 CA02 CA05  
 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01  
 FA03  
 4K029 AA09 BA02 BA03 BA62 BD00  
 CA01 DA12 DB14 DB18 DB24  
 JA03